

POROUS MEMBRANE

Patent number: JP52070988

Publication date: 1977-06-13

Inventor: DOI YOSHINAO; KANEKO SHIGEO; HANAMURA TAKEO; FUJII OSAMU; YOSHITAKE KATSUMI; HIRATA TETSUHIKO; TANABE YASUHIRO

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08J9/00; C08J9/28; H01M2/16; C08J9/00; H01M2/16; (IPC1-7): C25B13/08; H01M2/16

- european: C08J9/00M; C08J9/28; H01M2/16C3

Application number: JP19750073031 19750618

Priority number(s): JP19750073031 19750618

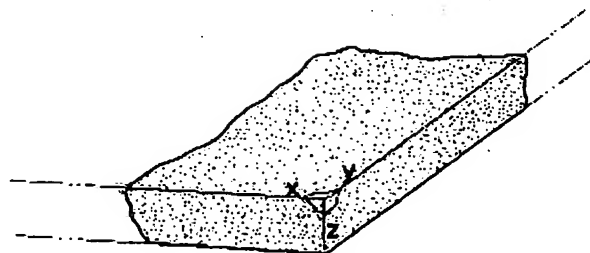
Also published as:

US4335193(A1)
GB1527385(A)
FR2316279(A1)
DE2627229(A1)
IT1061840(B)

Report a data error here

Abstract of JP52070988

PURPOSE: To produce a membrane with high mechanical strength and excellent softness, having fine pores, and composed of polyolefin resin of mean molecular weight in a specific range and inorganic fine powder.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫特許公報(B2)

昭58-19689

⑬Int.Cl.³C 08 J 9/28
C 25 B 13/08

識別記号

庁内整理番号

7438-4F
6761-4K

⑭公告 昭和58年(1983)4月19日

発明の数 1

(全12頁)

1

2

⑮多孔膜

審判 昭54-6298

⑯特願 昭50-73031

⑰出願 昭50(1975)6月18日

⑱公開 昭52-70988

⑲昭52(1977)6月13日

⑳発明者 土井良直

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉑発明者 金子茂雄

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉒発明者 花村武夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉓発明者 藤井収

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉔発明者 吉武克躬

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉕発明者 平田哲彦

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉖発明者 田辺泰弘

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成工業株式会社内

㉗出願人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉘代理人 弁理士 清水猛

㉙引用文献

特公 昭45-25192(JP, B1)

特公 昭45-32097(JP, B1)

特開 昭49-22472(JP, A)

特開 昭49-37878(JP, A)

㉚特許請求の範囲

1 数平均分子量15000以上、かつ重量平均
分子量30000未満のポリオレフィン樹脂

40~90容量%、親水性無機微粉体10~60

5 容量%との混合物を基材とし、30~75%の空
孔度を有し、引張破断伸びが65%以上であるこ
とを特徴とする微孔性の多孔膜。

発明の詳細な説明

本発明は、実質的にポリオレフィン樹脂と無機

10 微粉体の混合物からなり、極めて優れた引張破断
伸び等機械的物性と優れた柔軟性を持ち、かつ微
細な孔を有する多孔膜に関するものである。また本発明は、水湿潤性を持ち、電解液中にお
いて従来になく小さい電気抵抗を示し、蓄電池隔
15 膜、電解隔膜として有用な多孔膜に関するもので
ある。従来より、(1)塩化ビニル樹脂に樹脂の溶剤、可
塑剤、シリカを混練して成形後、乾燥することに
より製造される多孔膜(特公昭37-2922)、20 (2)塩化ビニル樹脂粉末とシリカ微粉末の混合物を
焼結することにより得られる多孔膜、(3)標準荷重
溶解指数(SLMI)0、粘度平均分子量300000
以上のポリオレフィン樹脂、シリカ、可塑剤混合
物を熔融成形した後、可塑剤を抽出することによ
25 る多孔膜(米国特許第3351495号-特公昭
45-32097号に対応)等が知られている。

ところで、多孔膜を電解隔膜、蓄電池隔膜等の

用途に使用する場合、多孔膜は電解液中において
電気抵抗が小さいことが要求され、これを実現す
30 るためには、空孔度を大きくするとともに薄膜に
することが極めて有効な手段である。ところが、前記(1)(2)の塩化ビニル樹脂からなる多孔膜は、脆
く柔軟性に欠けるため、0.4%以下の膜厚では実

用的なものは得られず、また通常の比較的低分子

35 量のポリオレフィン樹脂と、多量の無機微粉体か
らなる多孔膜は、前記(3)の参考例1に示されるよ
うに引張破断伸びや柔軟性が失われ実用に耐え

3

ぬほどに脆くなってしまう。この柔軟性の欠除、脆さを解決する方法として、前記(3)に示された方法が有効ではあるが、 $SLMI=0$ 、粘度平均分子量(≡重量平均分子量)300000以上という流動性の悪い特殊なポリオレフィン樹脂を用いるため、成形加工性が悪く、薄膜化しにくい。さらに単位厚み当りの電気抵抗も高いものしか得られない。

本発明者らは、極めて優れた引張破断伸び等機械的物性を備え、かつ上記欠点を改良した高空孔度の多孔膜を得るために鋭意研究を重ねた結果、数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量300000未満のポリオレフィン樹脂を用いること、および樹脂、無機微粉体空孔度の比率をバランスよく設定することにより克服し、良好な成形加工性と優秀な性能を兼ね備えた多孔膜を実現するに至った。

即ち、本発明は、数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量300000未満のポリオレフィン樹脂40～90容量%、親水性無機微粉体10～60容量%の混合物を基材とし、30～75%の空孔度を有し、引張破断伸びが65%以上であることを特徴とする多孔膜に関するものである。特に本発明により、電解隔膜、蓄電池隔膜として十分な引張破断伸び等機械的物性と、優れた柔軟性を有する高空孔度の多孔薄膜の製造を可能とした。さらにこの多孔薄膜は、塩化ビニル焼結膜、塩化ビニルー抽出多孔膜等、従来技術による隔膜の十分の一程度と飛躍的に小さい電気抵抗の隔膜を実現するものである。

また本発明の効果について、前記従来技術(3)に示された $SLMI=0$ の高分子量ポリオレフィン樹脂を用いた場合とを詳細に比較すると、

(1) 電気抵抗が低い

近年鉛蓄電池は小型化、高性能化が要求され、これを實現する上で、蓄電池隔膜は0.25%以下の薄膜で、かつ0.0007Ωdm²/枚以下の低電気抵抗のものが望まれる。

しかしながら、 $SLMI=0$ ($\bar{M}_w \geq 300000$)のポリオレフィン樹脂からなる多孔膜では、後記参考例7に見られるように薄膜化が困難な上に、さらに単位厚み当りの電気抵抗は \bar{M}_w に依存して増加するため、0.0007Ωdm²/枚以下にすることは困難である。これに対して、本発

4

明で規定する範囲のポリオレフィン樹脂を用いると、優れた引張破断伸びを保持しながら、 \bar{M}_w が小さいことにより、単位厚み当りの電気抵抗は小さくなり、かつ薄膜化が容易であることとあわせて、0.00070Ωdm²/枚の極めて低い電気抵抗の蓄電池隔膜を實現する。参考例7と同一組成、同一条件で行なった実施例8では、電気抵抗は単位厚み当りで $\frac{1}{2}$ 、1枚当りで $\frac{1}{3}$ と大巾に低下している。このように \bar{M}_w を小さくすると電気抵抗が低下するという効果は、本発明者らが初めて見出したものである。

(2) 生産性が良好である

実施例8、参考例7では同一条件で成膜したにもかかわらず、参考例7では $SLMI=0$ ($\bar{M}_w \geq 300000$)の超高分子量のポリオレフィン樹脂を用いているために、流動性が悪い。これに対し、実施例8では $SLMI>0$ ($\bar{M}_w < 300000$)の比較的低分子量のポリオレフィン樹脂を用いていることにより流動性が良好であり、参考例7の実に2倍の吐出量が得られる。

この生産性の良さは、著しい経済的效果をもたらすものである。

(3) ポリオレフィン樹脂の価格が安い

本発明に用いられる限定された分子量を有するポリオレフィン樹脂は、通常の比較的低分子量のものと同様低価格である。これに対し、比較例7に用いた $SLMI=0$ の高分子量ポリオレフィン樹脂の価格は約2.5倍である。

本発明は、このような高価な樹脂を用いることなく、優れた引張破断伸び等機械的物性と柔軟性を備えた多孔膜を實現する。

本発明による多孔膜は、実質的にポリオレフィン樹脂、無機微粉体および微細な空孔により構成される。なお、その他に多孔膜の性能を害さない範囲で、酸化防止剤、滑剤、顔料、カーボンブラック等を添加することが許される。

本発明におけるポリオレフィン樹脂としては、数平均分子量15000以上、重量平均分子量300000未満の範囲のものであれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンおよびこれらの共重合物、混合物であつてもよい。これらの樹脂のうち、ポリエチレンが好ましいものである。本発明の最大の特徴は、ポリオレフィン樹脂の

5

選定にある。さらには、ポリオレフィン樹脂の数平均分子量の限定にある。ポリオレフィン樹脂は数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満、好ましくは20000以下のものを用いることが必要である。この範囲のポリオレフィン樹脂を用いることにより、0.05～10%の柔軟性を有する多孔膜を形成する。数平均分子量が15000未満のポリオレフィン樹脂を用いた場合、得られる多孔膜は引張破断伸びがなく脆いものとなってしまう。また重量平均分子量が30000以上であると溶解時の流動性が悪いため、成形性が悪く、薄膜化が難しい。さらに単位厚み当りの電気抵抗が増加するため好ましくない。

本発明において、ポリオレフィン樹脂の数平均分子量15000以上とした根拠についてさらに述べる。

多孔膜に数平均分子量15000以上のポリオレフィン樹脂を用いることにより生ずる効果については、後記実施例1と参考例2、実施例4と参考例1、実施例3と参考例3のように、ほぼ同一の重量平均分子量のポリオレフィン樹脂を用いながら、数平均分子量のちがいにより引張破断伸びは大きく異なる。また実施例10に見られるように、数平均分子量が15000を境として、これを下まわると急激に引張破断伸びが低下する現象が見られることから明らかである。また数平均分子量15000の臨界性については、ポリオレフィン樹脂単体では破断伸びが急激に減少するような現象は見られないことから、ポリオレフィン樹脂と無機微粉体からなる多孔膜についてのみ生ずる現象である。

また重量平均分子量が30000未満の比較的低分子量のポリオレフィン樹脂の数平均分子量は10000前後のものが多く、15000を超えるものは少ない。すなわち、本発明に用いられる数平均分子量15000以上、かつ重量平均分子量30000未満のポリオレフィン樹脂は、SLMI=0のポリオレフィン樹脂のように特殊ではないが、かなり特異な限定された樹脂であると40

いえる。
この無機微粉体とポリオレフィン樹脂からなり、引張破断伸び等機械的物性に優れ低い電気抵抗を備えた多孔膜を得るための樹脂として、先に述べ

6

た特異な限定されたポリオレフィン樹脂を選定するにあたっては、通常ポリオレフィン樹脂を選定する上ではあまり用いられない数平均分子量というものを用いて、初めて本発明の目的を達成するものである。

以上のように本発明は、ポリオレフィン樹脂と無機微粉体からなる多孔膜において、 $\bar{M}_n \geq 15000$ のポリオレフィン樹脂を用いることにより、前記従来技術3に示されるSLMI=0($\bar{M}_w = 30000$)のような特殊なポリオレフィン樹脂を用いることなく、充分な引張破断伸び等機械的物性と柔軟性を有する産業上極めて有効な多孔膜を実現するものである。

無機微粉体は多孔膜に水湿潤性を賦与するものである。無機微粉体は平均粒径0.005～0.5 μ 、かつ比表面積50～500 m^2/g の範囲にある微小粒子または多孔性粒子であることが好ましい。また無機微粉体は親水性であり、かつ水に可溶であつてはならない。本発明に用いられる無機微粉体の例としては、微粉珪酸、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクレー、微粉タルク、酸化チタン、珪藻土等が挙げられる。またこれらの無機微粉体を2種類以上混合して用いてもかまわな。酸性電解液を用いる電解隔膜、鉛蓄電池隔膜の用途には微粉珪酸が特に有効である。しかし、これに限定されるものではない。

ポリオレフィン樹脂および無機微粉体混合物は、ポリオレフィン樹脂40～90容量%、無機微粉体10～60容量%の組成比からなる。隔膜等の用途にはポリオレフィン50～80容量%、無機微粉体20～50容量%であることが好ましい。さらに好ましくはポリオレフィン60～70容量%、無機微粉体30～40容量%である。無機微粉体量が60容量%を超えると、たとえ数平均分子量15000以上のポリオレフィンであつても、柔軟性が失なわれて実用に供するものが得られない。また無機微粉体が10容量%より少ないと、膜の強度は増大するが、膜の水湿潤性が失なわれてしまい、隔膜等の用途には不適である。

本発明による多孔膜は、ポリオレフィン樹脂、無機微粉体組成物を基材としながら、30～75%の空孔度を有し、この空孔は0.005～0.5 μ の平均孔径の微細かつ網状の複雑な形状をした孔

7

により形成されている。空孔度30%未満では電気抵抗が大きくなり、隔膜等の用途には有効でない。また75%を超えると、膜の強度は低下し実用的ではない。強度および電気抵抗等のバランスから、空孔度は45~65%にあることが好ましい。またイオンを容易に通過させ、かつ固体物質の通過を防止するためには、平均孔径0.005~0.5 μ の微細孔であることが隔膜等の用途には極めて有効である。

本発明による多孔膜は、65%以上の引張破断伸びを有することが必要である。本発明者らの実験によれば、実施例7に見られるように、65%の引張破断伸びがあれば耐折強さも480回と十分な柔軟性を有する。しかしながら、65%を下まわると参考例1~4に見られるように、耐折強さも急激に低下し柔軟性が失われ、脆く実用に供することができない。

本発明における多孔膜は、0.05~10%の膜厚を有する。特に成形性の良さ、十分な膜強度から0.10~0.30%のものが隔膜等の用途として特に好ましいものである。

このように、本発明は、微細かつ網状の複雑な形状の孔を持つ高空孔度の薄膜で、極めて優れた引張破断強さ等機械的物性と優れた柔軟性を兼ね備えながら、従来になく抜群に低い電気抵抗を実現した。また本発明は、極めて高性能の隔膜をもたらすものである。

本発明のポリオレフィン樹脂および無機微粉体からなる多孔膜は、次の方法で製造することができる。しかしながら、本発明は、決してこの製造方法に限定されるものではない。

ポリオレフィン樹脂、無機微粉体、有機液状体の合計容量に対し、6~35容量%の無機微粉体に、30~75容量%の有機液状体をヘンシェルミキサー等の通常の混合機で混合して、有機液状体を無機微粉体表面に吸着させる。次いで10~60容量%で、かつ無機微粉体の $\frac{2}{3}$ ~9倍量(重量)のポリオレフィン樹脂粉末を添加混合する。この三成分混合物は、押出機、バンバリーミキサー、二本ロール、ニーダー等の熔融混練装置により混練される。得られた混練物は熔融成形法により、0.05~10%の膜に成形される。熔融成形法としては、押出成形、カレンダー成形、圧縮成形、射出成形がある。特に0.05~1%の薄膜を

8

製造するには、押出成形が有効である。また射出成形により1~10%の厚板も製造可能である。得られた膜中から、用いた有機液状体の溶剤を用いてポリオレフィン樹脂の融点以下の温度にて有機液状体を抽出し、次いで溶剤を乾燥除去する。これによりポリオレフィン樹脂40~90容量%、無機微粉体10~60容量%の混合物からなり、30~75%の空孔度を有する多孔膜が得られる。

本製造方法に記載された有機液状体としては、熔融成形時に液体状態に保ち、かつ一般的有機溶剤、水等に溶解し、容易に成形物から抽出されるものが好ましい。代表的な例として、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル、その他アジピン酸エステル、トリメリット酸エステル等の耐熱性有機酸エステル類、ポリエチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

有機液状体の溶剤としては、水やメタノール、エタノール等アルコール類、アセトン、MEK等ケトン類、1,1,1-トリクロロエタン等塩素系炭化水素等一般的有機溶剤が用いられる。

次に本発明の効果を明らかにするために実施例を示す。しかし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、諸物性は次の測定方法によつた。

数平均分子量(\bar{M}_n):

重量平均分子量(\bar{M}_w):

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定

① 装置 Waters社製 Model 200型
カラム 東洋ソーダ製 スチレンージビニルベンゼン系ゲル
G3000S, G4000S, G5000S,
G6000S, G7000S, 計5本
(長さ1220%, 直径8%)

② 測定条件

i) 溶媒 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

ii) 温度 135℃

iii) 流量 1.0 ml/min

iv) サンプル濃度 0.1 wt %

v) サンプル注入量 2 ml (注入時間120秒)

③ 校正曲線

i) Standard Polystyrene Pressure

9

Chemical Co. 製

Mono-Disperse Polystyrene

Standard 分子量180000, 670000,
200000, 97200, 20000, 10000,
4000 の7種

ii) ポリオレフィン分子量への換算

ポリオレフィン樹脂をカラム分別し、各フ
ラクシオン毎のGPC Polystyrene換算
 \bar{M}_w を測定、一方、各フラクション毎を粘度
法により M_w を測定、両者から補正係数を決定する。使用する粘度式

$$HDPE(\eta) = 6.20 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.70} \text{ (デカリ
リン, } 135^\circ\text{C)}$$

$$PP(\eta) = 1.10 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.80} \text{ (デカリ
リン, } 135^\circ\text{C)}$$

また $\bar{M}_w = 600000$ および 450000 の
ポリエチレンについては、GPCによる測定
が難しいため溶液粘度法により下記式を用い
て測定した。

$$[\eta] = 6.20 \times 10^{-4} \times \bar{M}_w^{0.70} \text{ [Chiang の式]} \quad 20$$

135℃でデカリン溶液にて測定

組成比(容量%) :

各組成の添加重量を真比重にて除した値から算
出。

空孔度% :

空孔容積/多孔膜容積 $\times 100$ なお、空孔容積
= 含水重量 - 絶乾重量

比表面積(m^2/g) :

BET吸着法により測定。

装置 島津製作所製表面積測定装置ADS-IB
ガスの種類 N_2

平均孔径(μ) :

水置換法により求められた多孔膜の細孔容積 V
(ml/g)およびBET吸着法によつて得られた
多孔膜の比表面積 S (cm^2/g)の測定値より下式

$$D = \frac{2V}{S} \times 10^4 (\mu) \quad 35$$

最大孔径(μ) :

ASTM E 128-61にしたがいメタノ
ールを用いて測定。

引張破断強さ :

引張破断伸び :

JIS-K-6781に準じてインストロン型
引張試験機にて測定。

10

条件 :

サンプル タンギク型 巾10mm チャック間
距離 100mm 試験速度 200mm/min
電気抵抗($\Omega dm^2/枚$) :

5 JIS-C-2313にしたがい、比重1.200
の稀硫酸にて測定。

耐折強さ(回) :

JIS-P-8115にしたがい、張力0.3kg
/mm巾にて測定。

10 S L M I ($g/10分$) :

ASTM-D-1238-73にしたがい、ポ
リエチレンは条件E、ポリプロピレンは条件Lに
て測定。

実施例 1

15 微粉珪酸(比表面積 $175 m^2/g$ 、平均粒径
 1.6μ) 15容量%とジオクチルフタレート
(DOP) 61容量%をヘンシエルミキサーで混
合し、これに $\bar{M}_w = 85000$ 、 $\bar{M}_n = 21000$ 、
S L M I 1.0のフィルムグレードのポリエチ
レンパウダー2.4容量%を添加、再度ヘンシエルミ
キサーで混合した。当該混合物を30%の二軸押
出機にて混練し、ペレットにした。このペレット
を40%の押出機に400%巾Tダイを取付けた
フィルム製造装置にて成形した。この時の樹脂圧
25 は120%であつた。成形された膜は室温の攪拌
されたメタノール中に5分間浸漬し、DOPの抽
出を行つた。得られた多孔膜の平均厚みは0.135
%、空孔度は58%、また多孔膜基材の組成はポ
リエチレン61.5容量%、微粉珪酸38.3容量%、
30 DOP 0.2容量%であつた。多孔膜の引張強さ
は29%、破断伸びは106%、耐折強さは
2400回で優れた伸びと柔軟性を持つていた。
電気抵抗は0.000222 $\Omega dm^2/枚$ 、平均孔径
0.02 μ 、最大孔径0.09 μ であつた。またこの
35 膜の上に水滴を落とすと瞬間的に吸収された。

実施例 2

実施例1に用いた微粉珪酸13容量%、ポリエ
チレンパウダー34容量%およびトリメリト酸オ
クチル53容量%を用いて、実施例1にしたがつ
40 て多孔膜を作つた。得られた多孔膜の基材の組成
はポリエチレン72.2容量%、微粉珪酸27.5容
量%、トリメリト酸オクチル0.3容量%であつた。
膜の空孔度49%、膜厚0.085%であつた。多
孔膜の性能は次のとおりである。引張強さ62

11

kg/cm²、破断伸び201%、耐折強さ10000回以上、電気抵抗0.00033Ωdm²/枚で、水湿潤性は良好であつた。

実施例 3~7

$\bar{M}_w = 180000$ 、 $\bar{M}_n = 17000$ 、SLMI=0.04のポリエチレンを用いた以外は、全て実施例1にしたがつた。得られた多孔膜の性能を表1に示した。

以下実施例4, 5, 6, 7を表1に示した。

参考例 1

$\bar{M}_w = 120000$ 、 $\bar{M}_n = 11000$ 、SLMI=0.3のポリエチレンを用いた以外は、実施例1にしたがつて成膜した。得られた多孔膜の組成は、ポリエチレン61.4容量%、微粉珪酸38.5容量%であつた。空孔度は56%、膜厚は0.285mmであつた。多孔膜の性能は次のとおりであつた。引張強さ21kg/cm²、破断伸び11%、耐折強さ2回であり、柔軟性に欠け、脆いものであつた。電気抵抗は0.00042Ωdm²/枚であつた。

参考例 2~4

$\bar{M}_w = 83000$ 、 $\bar{M}_n = 7500$ 、SLMI=0.9のポリエチレンを用いた以外は、実施例1にしたがつて成膜した。得られた膜の破断伸びは2%、耐折強さ0回と非常に脆かつた。膜性能を表1に示した。以下参考例3, 4を表1に示した。

参考例 5

実施例1に用いた微粉珪酸15容量%、ナフテン系プロセスオイル61容量%、 $\bar{M}_v = 450000$ 、SLMI=0のポリエチレン24容量%を用い、実施例1にしたがい成膜した。その時の樹脂圧は420kg/cm²であつた。膜厚は0.52mmであり、樹脂圧が高く、成膜が安定しないため、これ以下の厚みにすることはできなかつた。石油エーテルで一時間抽出して得た多孔膜の基材の組成は、ポリエチレン60.4容量%、微粉珪酸37.9容量%、プロセスオイル1.7容量%であつた。多孔膜の性能は引張強さ31kg/cm²、破断伸び98%であつた。しかし、電気抵抗は0.0048Ωdm²/枚で、実施例1の20倍の大きさであつた。膜上に水滴を落とすと、吸収されるまでに40秒かゝつた。

実施例 8

微粉珪酸(ニブシルVN-3(商品名)、比表面積280m²/g平均粒径16mμ)13.6容量

12

%、DOP 60.8容量%、 $\bar{M}_w = 85000$ 、 $\bar{M}_n = 21000$ 、SLMI=1のポリエチレン樹脂(Suntec S-360P(商品名))25.6容量%をヘンシエルミキサーで混合し、これを30%φ二軸押出機にて混練し、ペレットにした。このペレットを30%φ二軸押出機に420%巾のTダイを取付けたフィルム製造装置にて成形した。

この時のスクリー回転数80rpmで、樹脂圧80kg/cm²、吐出量13.2kg/hであつた。成形された膜は1, 1, 1-トリクロロエタン(クロロセン(商品名))中で5分間浸漬し、DOPの抽出を行なつた。得られた多孔膜の平均膜厚は0.20mm、気孔率は56%であつた。この膜の引張強さは28kg/cm²、破断伸びは320%と十分な強伸度と柔軟性を持つていた。また電気抵抗は0.00042Ωdm²/枚(0.00021Ωdm²/0.1mmt)で、従来技術による電池隔離板の $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{10}$ の電気抵抗値の極めて優れたイオン透過性を持つていた。

実施例 9

$\bar{M}_w = 250000$ 、 $\bar{M}_n = 18000$ 、SLMI=0.03のポリエチレン樹脂を用いた以外は実施例8にしたがつた。成膜時スクリー回転数80rpmで、樹脂圧83kg/cm²、吐出量10.9kg/hであつた。得られた多孔膜の平均膜厚は0.22mm、気孔率53%、引張強さは41kg/cm²、破断伸びは295%と十分な強伸度と柔軟性を持つていた。電気抵抗は0.00055Ωdm²/枚(0.00025Ωdm²/0.1mmt)で優れたイオン透過性を示した。

参考例 6

$\bar{M}_w = 330000$ 、 $\bar{M}_n = 20000$ 、SLMI=0のポリエチレン樹脂を用いた以外は実施例8にしたがつた。成膜時スクリー回転数は80rpmで、樹脂圧100kg/cm²、吐出量は8.6kg/hで実施例8の $\frac{2}{3}$ であつた。

得られた多孔膜の平均膜厚は0.25mm、気孔率は51%であつた。引張強さは48kg/cm²、破断伸びは240%と十分な強伸度と柔軟性を持つていたが、電気抵抗は0.00083Ωdm²/枚(0.00033Ωdm²/0.1mmt)で、実施例8と比較して1枚当りで2倍、0.1%厚当りで1.5倍と大きくなつた。

13

参考例 7

$\bar{M}_w = 600000$ 、 $SLMI = 0$ のポリエチレン樹脂を用いた以外は実施例8にしたがつた。成膜時スクリー回転数80rpm、樹脂圧101kg/cm²、吐出量は6.9kg/hで実施例8の約 $\frac{1}{2}$ であつた。また、この時の膜厚は0.30%で、これ以下の厚みで安定に成膜することは困難であつた。

多孔膜の気孔率は51%、引張強さは63kg/cm²、破断伸びは195%で、十分な強伸度を備えていたが、電気抵抗は0.00120Ωdm²/枚(0.00040Ωdm²/0.1mm)で、実施例8に比較して1枚当りで3倍、0.1%厚当りで2倍であつた。

実施例8および9、参考例6および7を表示すると表2のとおりである。

実施例 10

$\bar{M}_w = 65000$ 、 $\bar{M}_n = 13200$ と、 $\bar{M}_w = 330000$ 、 $\bar{M}_n = 22000$ の二種類のポリエチレン樹脂を各種組成比でブレンドしたポリエチレン樹脂を用いた以外、全て実施例8にしたがつて多孔膜を製造した。

その時のブレンドしたポリエチレン樹脂の \bar{M}_w 、 \bar{M}_n 、 $SLMI$ および得られた多孔膜の性能を表3および図面に示した。この表から明らかなように、 \bar{M}_n が15000を境として、これを下まわると破断伸びが急激に低下して、脆い膜しか得られなくなる。

$\bar{M}_n = 14500$ のブレンドポリエチレン樹脂の \bar{M}_w が116000であり、実施例8のポリエチレン樹脂の \bar{M}_w が85000しかないにもかゝらず、破断伸びが320%あることから $\bar{M}_n \geq 15000$ がこの多孔膜の破断伸びを支配していることは明白である。

実施例 11

微粉珪酸(ニプシルVN-3)13.0容量%、ジブチルフタレート(DBP)60.8容量%、 $\bar{M}_w = 230000$ 、 $\bar{M}_n = 38000$ 、 $SLMI = 3$ のポリプロピレン樹脂(住友)ブレンド501 27.0容量%を用いて、実施例8にしたがい多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の平均膜厚は0.21%、気孔率は57%、平均孔径は0.03μであつた。この膜

14

の引張破断強さは27kg/cm²、破断伸びは130%と次分な強伸度と柔軟性をもつていた。また電気抵抗は0.00038Ωdm²/枚(0.00018Ωdm²/0.1mm厚)と極めて低いものであつた。

実施例 12

アルミナ(西独デグツサ社製、Aluminum Oxide-C、比表面積100m²/g、平均粒径20nm)9容量%、DOP 60容量%、ポリエチレン樹脂(Suntec S-360P)31容量%を用いて、実施例8にしたがい多孔膜を製造した。

得られた多孔膜は78%のポリエチレン樹脂と22%のアルミナからなつていた。膜厚は85μ、空孔度は49%、平均孔径は0.04μであつた。引張破断強さは29kg/cm²、破断伸びは230%と良好な機械的物性を備えていた。また電気抵抗は0.00023Ωdm²/枚と極めて低かつた。

実施例 13

酸化チタン(西独デグツサ社製、Titanium Oxide P-25比表面積50m²/g、平均粒径30nm)27容量%、DOP 46容量%、ポリエチレン樹脂(Suntec S-360P)27容量%を用い、実施例8にしたがい多孔膜を製造した。

得られた多孔膜の組成は、酸化チタン50容量%、ポリエチレン樹脂50容量%であつた。膜厚は95μ、気孔率は40%、平均孔径は0.10μであつた。この膜の引張破断強さは2.2kg/cm²、破断伸びは85%、電気抵抗は0.00055Ωdm²/枚と機械的物性、電気抵抗とも優れていた。

実施例 14

微粉珪酸(西独デグツサ社製、Aerosil #500、比表面積500m²/g、平均粒径7nm)13容量%、DOP 74容量%、ポリエチレン樹脂(Suntec S-360P)13容量%を用い、実施例8にしたがい多孔膜を製造した。

得られた膜の組成は、微粉珪酸50容量%、ポリエチレン樹脂50容量%、膜厚は300μ、気孔率は75%、平均孔径は0.008μであつた。また引張破断強さは17kg/cm²、破断伸びは70%と良好な強伸度と柔軟性を備えていた。また電気抵抗は0.00033Ωdm²/枚と極めて低いものであつた。

15

16

表 1

No	原 料 組 成						
	ポリエチレン樹脂			無機微粉体		有機液状体	
	SLMI	分 子 量	組成比 容量%	種 類 (比表面積)	組成比 容量%	種 類	組成比 容量%
実施例 1	1.0	\overline{M}_w 85000 \overline{M}_n 21000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 2	1.0	\overline{M}_w 85000 \overline{M}_n 21000	34	微粉珪酸 (175 m ² /g)	13	トリメリト酸 オクチル	53
" 3	0.04	\overline{M}_w 180000 \overline{M}_n 17000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 4	0.8	\overline{M}_w 110000 \overline{M}_n 18000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 5	1.0	\overline{M}_w 85000 \overline{M}_n 21000	20	微粉珪酸 (300 m ² /g)	14	DOP	66
" 6	0.8	\overline{M}_w 100000 \overline{M}_n 17000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	16	ポリエチレン グリコール #600	60
" 7	1.0	\overline{M}_w 85000 \overline{M}_n 21000	30	炭酸カルシウム (87 m ² /g)	25	DOP	45
参考例 1	0.3	\overline{M}_w 120000 \overline{M}_n 11000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 2	0.9	\overline{M}_w 83000 \overline{M}_n 7500	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 3	0.04	\overline{M}_w 160000 \overline{M}_n 9000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 4	5	\overline{M}_w 52000 \overline{M}_n 12000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	DOP	61
" 5	0	\overline{M}_v 450000	24	微粉珪酸 (175 m ² /g)	15	プロセスオイル	61

17

18

表 1

No	多孔膜基材組成		空 孔 度 %	平 均 膜 厚 %	引 張 特 性		耐 折 強 さ 回	電気抵抗 $\times 10^{-4}$ $\Omega \text{d m}^2/\text{枚}$
	ポリエ チレン 容量%	無機微 粉体容 量%			引 張 強 さ kg/cm ²	破 断 伸 び %		
実施例 1	61.5	38.3	58	0.135	29	106	2400	2.2
" 2	72.2	27.5	49	0.085	62	201	>10000	3.3
" 3	61.5	38.4	59	0.185	30	156	3200	2.9
" 4	61.4	38.3	56	0.170	28	166	1800	3.3
" 5	59.0	40.9	66	0.270	22	129	1100	2.8
" 6	60.0	39.2	55	0.265	28	72	760	4.6
" 7	54.4	45.2	42	0.255	78	65	480	11.8
参考例 1	61.4	38.5	56	0.285	21	11	2	4.2
" 2	61.5	38.3	59	0.211	20	7	0	3.4
" 3	61.3	38.5	58	0.244	24	22	29	3.5
" 4	61.3	38.4	53	0.372	—	—※1	0	12.5
" 5	60.8	37.9	53	0.520	31	98	—※2	48.0

※1 脆いため測定不能

※2 厚過ぎるため測定不能

19

20

表 2

No	原 料 組 成						
	ポ リ エ チ レ ン 樹 脂			無 機 微 粉 体		有 機 液 状 体	
	SLMI	分 子 量	組成比 容量%	種 類	組成比 容量%	種 類	組成比 容量%
実施例 8	1.0	Mw=85000 Mn=21000	25.6	微粉珪酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8
" 9	0.03	Mw=250000 Mn=18000	25.6	微粉珪酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8
比較例 6	0	Mw=330000 Mn=20000	25.6	微粉珪酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8
" 7	0	Mw=600000	25.6	微粉珪酸 (280 m ² /g)	13.6	DOP	60.8

表 2

No	多孔膜基材組成		空 孔 度 %	平 均 膜 厚 %	引 張 特 性 電 気 抵 抗				吐 出 量 kg/hr
	ポリエチ レン樹脂 容量 %	無機微粉体 容量%			引 張 強 さ kg/cm ²	引 張 伸 び %	一枚当り ×10 ⁻⁴ Qd m ² / 枚	0.1%当り ×10 ⁻⁴ Qd m ² / 0.1%	
実施例 8	65.3	34.7	56	0.20	28	320	4.2	2.1	13.2
" 9	65.3	34.7	53	0.22	41	295	5.5	2.5	10.9
比較例 6	65.3	34.7	51	0.25	48	240	8.3	3.3	8.6
" 7	65.3	34.7	51	0.30	63	195	12.0	4.0	6.9

21

22

表 3

ブ レ ン ド ポ リ マ ー	組 成	$\bar{M}_w = 65000$ PE $\bar{M}_n = 13200$	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	実施例8 Suntoc S-360P
	比	$\bar{M}_w = 330000$ PE $\bar{M}_n = 22000$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0	
		$\bar{M}_w \times 10^4$	33.0	30.4	27.8	25.0	22.4	20.1	17.3	14.5	11.6	8.2	6.5	8.5
		$\bar{M}_n \times 10^4$	2.20	2.08	1.92	1.83	1.74	1.65	1.58	1.52	1.45	1.36	1.32	2.1
		SLMI g/10分	0	0	0.03	0.05	0.11	0.14	0.2	0.4	0.7	2.9	4.8	1.0
多 孔 膜 性 能	引張強さ	kg/cm ²	39	34	31	29	27	27	26	24	21	20	22	28
	破断伸び	%	305	308	282	295	320	224	190	81	30	16	2	320
	電気抵抗 $\times \frac{10^{-4} \Omega \text{cm}^2}{0.1 \text{mm}}$		3.5	3.1	2.8	2.4	2.2	2.2	2.3	2.5	2.7	3.0	2.8	2.1

23

24

図面の簡単な説明

図面は実施例10においてブレンドしたポリエ

チレン樹脂の \bar{M}_w 、 \bar{M}_n 、SLMIおよび得られた多孔膜の性能を示す図表である。